

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11191240 A**

(43) Date of publication of application: **13.07.99**

(51) Int. Cl

G11B 7/24
G11B 7/24

(21) Application number: **09358208**

(22) Date of filing: **25.12.97**

(71) Applicant: **SONY CORP**

(72) Inventor: **FURUKI MOTOHIRO**
YUKIMOTO TOMOMI

(54) **OPTICAL RECORD MEDIUM AND ITS PRODUCTION**

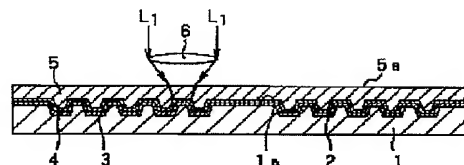
(nm) after the photosetting.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To assure the hardness of a light transparent layer surface and to assure good reliability by suppressing the shrinkage of the light transparent layer, thereby suppressing a skew to a small level.

SOLUTION: A reflection film 3 is formed on at least one main surface 1a of a substrate 1 having a thickness of 0.3 to 1.2 (mm) and the light transparent layer 5 of a thickness of 3 to 177 (μm) consisting of a photosetting resin at least partly cured by a cation polymn. reaction is formed thereon. The one main surface 1a of the substrate 1 preferably has uneven parts. The medium preferably has at least a recording film 4 between the reflection film 3 and the light transparent layer 5. The photosetting resin which forms at least part of the light transparent layer 5 and is cured by the cation polymn. reaction is photoset and is preserved in an atmosphere of 20 to 100 ($^{\circ}\text{C}$). The photosetting described above is preferably executed in the atmosphere of relative humidity ≤ 60 (%RH). The resin is preferably irradiated with far IR rays of a wavelength below 300



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-191240

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.⁶

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 5

5 3 1

F I

G 1 1 B 7/24

5 3 5 G

5 3 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-358208

(22) 出願日

平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人

000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者

古木 基裕

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者

行本 智美

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人

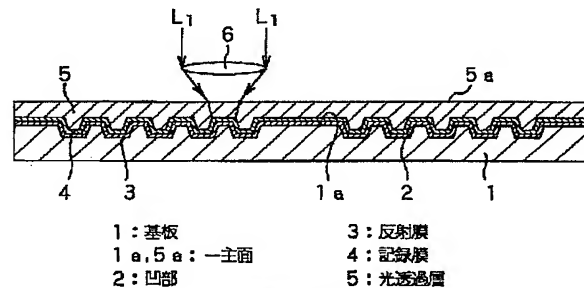
弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光透過層の収縮を抑えてスキューを小さく抑え、光透過層表面の硬度を確保して、良好な信頼性を確保する。

【解決手段】 厚さ0.3～1.2(mm)の基板1の一主面1a上に少なくとも反射膜3を形成し、その上に、少なくとも一部がカチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる厚さ3～177(μm)の光透過層5を形成する。上記基板1の一主面1aが凹凸部を有することが好ましい。上記反射膜3と光透過層5の間に少なくとも記録膜4を有することが好ましい。上記光透過層5の少なくとも一部を形成してカチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂を光硬化させた後、20～100(℃)の雰囲気中に保存する、上記光硬化を、相対湿度60(%RH)以下の雰囲気中で行う、光硬化後、波長300(nm)以下の遠紫外線を照射することが好ましい。



光記録媒体を示す断面図

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚さ0.3～1.2 (mm)の基板の一主面上に少なくとも反射膜が形成され、その上に厚さ3～177 (μm)の光透過層が形成されてなり、上記光透過層の少なくとも一部が、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 上記基板の少なくとも反射膜が形成される一主面が凹凸部を有することを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 上記基板の反射膜と光透過層の間に少なくとも記録膜を有することを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項4】 上記記録膜が相変化型記録膜、光磁気記録膜、有機色素型記録膜のうちのいずれかであることを特徴とする請求項3記載の光記録媒体。

【請求項5】 上記光透過層を形成し、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂がエポキシ樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項6】 上記光透過層を形成し、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂の硬化後の波長400～800 (nm)における分光透過率が80 (%)以上であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項7】 上記光透過層が、ラジカル重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる厚さ1～100 (μm)の第1の層が反射膜側に配され、その上にカチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる厚さ2～176 (μm)の第2の層が積層して配される合計の厚さが3～177 (μm)の積層膜とされていることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項8】 厚さ0.3～1.2 (mm)の基板の一主面上に少なくとも反射膜を形成し、その上に厚さ3～177 (μm)の光透過層を形成する際、上記光透過層の少なくとも一部を、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂を配し、これに光を照射して光硬化して形成することを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【請求項9】 上記光硬化型樹脂に光を照射して光硬化させた後、20～100 (°C)の雰囲気中に保存することを特徴とする請求項8記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項10】 上記光硬化型樹脂に光を照射する光硬化を、相対湿度60 (%)RH以下の雰囲気中で行うことを特徴とする請求項8記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項11】 上記光硬化型樹脂に光を照射して光硬化させた後、波長300 (nm)以下の遠紫外線を照射することを特徴とする請求項8記載の光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板の一主面側に少なくとも反射膜を有し、その上に必要に応じて記録層を有し、さらに光透過層が形成されており、上記光透過層側からレーザ光を照射して情報の再生または記録再生を行う光記録媒体に関する。詳しくは、光透過層を形成する材料を規定することにより、スキューが小さく抑えられ、表面の硬度も確保されて、良好な信頼性が確保される光記録媒体及びその製造方法に係わるものである。

【0002】

【従来の技術】近年、データ記録の分野においては光学データ記録方式に関する研究が各所で進められている。この光学データ記録方式は、非接触で記録・再生が行えること、磁気記録方式に比べて一桁以上も高い記録密度が達成できること、再生専用型、追記型、書換可能型のそれぞれのメモリー形態に対応できる等の数々の利点を有し、安価な大容量ファイルの実現を可能とする方式として産業用から民生用まで幅広い用途の考えられているものである。

【0003】その中でも特に、再生専用型のメモリー形態に対応した光ディスクであり、音楽データが記録されたデジタルオーディオディスクや画像データが記録された光学式ビデオディスク等は広く普及している。

【0004】上記デジタルオーディオディスク等の光ディスクは、データ信号を示すビットやグルーブ等の凹凸パターンが形成された厚さ1.2 (mm)程度の透明基板の凹凸パターンが形成された一主面上にアルミニウム膜等の金属薄膜よりなる反射膜が形成されて記録層となされ、さらにこの反射膜を大気中の水分、O₂から保護するための保護膜が上記反射膜上に形成された構成とされる。

【0005】さらに、最近では画像、音楽、コンピュータデータ等の多様なデータを記録するためのDVD (Digital Versatile Disc、以下、DVDと称する。)も上市されている。このDVDにおいては、基板の厚さを0.6 (mm)程度として短波長の光学系に対応可能とするとともに高開口数化された光学系に対応可能として高記録密度化するようにしている。

【0006】また、書換可能型のメモリー形態に対応したものとしては、光磁気ディスクや相変化型光ディスクが挙げられる。

【0007】例えば、上記書換可能型のメモリー形態に対応した光磁気ディスクは、以下に示すような構成を有する。すなわち、厚さ1.2 (mm)程度の透明基板の一主面上に窒化珪素等の透明誘電体膜が形成され、その上にTbFeCo等の光磁気記録膜が記録層として形成され、さらに窒化珪素等の透明誘電体膜が形成され、さらにはアルミニウム膜等の反射膜が形成され、さらにま

た紫外線硬化型樹脂等よりなる保護膜が形成された構成とされる。このような光磁気ディスクとしては、例えば直径64 (mm) 程度の小型の光磁気ディスク等が広く普及している。

【0008】また、上記書換可能型のメモリー形態に対応した相変化型光ディスクは、以下に示すような構成を有する。すなわち、透明基板の一主面上に窒化珪素等よりなる透明誘電体膜が形成され、その上にカルコゲン化合物等よりなる相変化記録膜が形成され、さらに窒化珪素等の透明誘電体膜が形成されて記録層をなし、さらにはアルミニウム膜等の反射膜が形成されている。そして、透明基板側から光を照射して光学的に情報の記録再生を行う。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このような状況の中、更なる次世代の光記録媒体として、特願平9-109660号公報に示すような片面にNTSC (National Television System Committee) 方式で4時間の再生又は記録再生が可能な光記録媒体が提案されている。

【0010】前述の再生専用型のメモリー形態に対応した光ディスクの大容量化やDVDの大容量化への要求が高まっていることから、上記光記録媒体においては、これら光ディスクやDVDに代わる大容量を有する新しい記録媒体としての機能を備えることを目的としている。

【0011】さらには、上記光記録媒体においては、家庭用ビデオディスクレコーダーとして4時間の記録再生を可能とすることにより、現在主流とされているビデオテープレコーダー (Video Tape Recorder) に代わる新しい記録媒体としての機能を備えることを目的としている。

【0012】また、この光記録媒体においては、音楽データが記録されたデジタルオーディオディスクやDVD等の再生専用型の光ディスク、直径64 (mm) 程度の小型の光磁気ディスク等と同じ形状、サイズとすることにより、これらのディスクの手軽さ、使い勝手に慣れ親しんだユーザーにとって使いやすい製品とすることも考えられている。さらに、この光記録媒体においては、形状をディスク状とすることにより、ディスク形状の最大の特徴であるアクセスの速さを利用し、小型、簡便な記録媒体というだけでなく、瞬時の録画再生やトリックプレイや編集といった多彩な機能を盛り込むことも考えられている。

【0013】そこで、上記光記録媒体においては、このような多彩な機能を盛り込むべく、8 (GB) 以上の記憶容量が要求されている。

【0014】ところが、従来の光記録媒体の中で基板の一主面側に情報が記録される光記録媒体の何れにおいても8 (GB) の記憶容量は達成されていない。例えば、高記憶容量とされているDVDにおいても、波長入が

0.65 (μm)、光学系の開口数 (以下、NAと称する。) が0.6とされて、4.7 (GB) の記憶容量しか確保されていない。

【0015】そこで、上記のような光記録媒体においては、上述のDVD以上に短波長の光学系に対応可能とされて高記録密度化されるとともに、高開口数化された光学系に対応可能とされて再生光のスポット径を小さくして、これに合わせて記録を行うことで、高記録密度化されることが望まれている。

10 【0016】そして、上記のように短波長の光学系に対応可能とされて且つ高開口数化された光学系に対応可能とすると、再生光が照射されてこれが透過する部分の厚さを薄くする必要がある。これは、高開口数化に伴い、光学ピックアップの光軸に対してディスク面が垂直からズレる角度 (チルト角) により発生する収差の許容量が小さくなるためであり、このチルト角により発生する収差は再生光が透過する部分の厚さが厚いほど大きくなるためである。

20 【0017】そこで、上記のような光記録媒体においては、例えば基板の一主面上に凹凸部を形成し、その上に反射膜を設けて記録層とし、さらにこの上に光を透過する薄膜である光透過層を設けるようにし、光透過層側から再生光を照射して記録層のデータを再生するようになり、基板の一主面上に反射膜を設け、その上に少なくとも相変化型記録膜、光磁気記録膜、有機色素型記録膜等といった記録膜を形成して記録層とし、さらにこの上に光を透過する薄膜である光透過層を設けるようにし、光透過層側から光を照射して記録層に対してデータを記録及び再生するようにしている。このようにすれば、光透過層を薄型化していくことで光学系の高開口数化に対応可能である。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述のような光記録媒体においては、基板の厚さを0.3~1.2 (mm) としており、光透過層の厚さを3~177 (μm) としている。そして、これを製造するにあたっては、基板の一主面側に必要に応じて凹凸部を形成しておき、当該主面に少なくとも反射膜を形成し、さらに必要に応じて記録膜を形成する。そして、この上に例えばラジカル重合反応により硬化される光硬化型樹脂である、例えばエポキシアクリレート系紫外線硬化型樹脂を配し、これを硬化して光透過層を形成している。

40 【0019】しかしながら、上記紫外線硬化型樹脂は、光硬化時に収縮し、その体積収縮率は約7~12 (%) と大きく、この収縮により光記録媒体全体が反ってしまうという不都合が発生する。例えば、上記体積収縮率が8 (%) で、ヤング率が28 (MPa) のエポキシアクリレート系紫外線硬化型樹脂を使用し、厚さ100 (μm) の光透過層を形成すると、光ディスクの径方向の反りであるスキューは、半径40 (mm) の位置で0.8

、半径55 (mm) の位置で1. 1' となる。上記光記録媒体においては、記録再生光学系の波長及び光透過層の厚さを考慮すると、スキューは0. 4' 以下とされることが好ましく、上記のようにして製造した光記録媒体においては、これを達成するのは困難である。

【0020】また、このような光記録媒体においては、紫外線硬化型樹脂の収縮による応力と経時変化に伴って、光記録媒体のスキューが増加し、基板上の情報が記録される部分から光透過層が剥がれてしまうこともある。

【0021】上記のような光透過層を形成する材料としては、収縮率が高いものの、低ヤング率であり、ラジカル重合反応により硬化されるウレタンアクリレート系樹脂も挙げられる。このような材料により光透過層を形成した場合、光記録媒体全体のスキューは低減できるものの、光透過層の表面が柔らかく、光学ピックアップ装置等が衝突してしまった場合にその表面に傷が発生し易く、情報の再生が不可能となってしまうといった不都合が生じる。

【0022】さらに、上記のようなラジカル重合反応により硬化される光硬化型樹脂で光透過層を形成する場合、通常、従来より光記録媒体の製造に使用されているスピンコート法により光硬化型樹脂を塗布し、これに光を照射して硬化させて光透過層を形成する。このため、例えば100 (μm) の厚さの光透過層を形成しようとする場合に、上記光硬化型樹脂には25 (°C) の雰囲気中において1000~8000 (mPa・s) 程度の粘度特性が要求される。しかしながら、このような粘度特性と、低コスト、低体積収縮率、高硬度、耐環境性、高透過率、記録膜や反射膜への密着性といった特性の両者を満たすようなラジカル重合反応により硬化される光硬化型樹脂は現在開発されていない。

【0023】そこで本発明は、従来の実状に鑑みて提案されるものであって、光透過層の収縮が抑えられてスキューが小さく抑えられ、光透過層表面の硬度が確保されて光学ピックアップ装置等が衝突しても光透過層表面への傷が発生し難く、良好な信頼性が確保される光記録媒体及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0024】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために本発明者等が鋭意検討した結果、光硬化型樹脂の中でも、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂においては、末端部のみが反応に寄与し、主要樹脂が直線状に反応していくため、ラジカル重合反応により硬化されるエポキシアクリレート系紫外線硬化型樹脂やウレタンアクリレート系樹脂のように3次元網目構造的に反応が促進せず、収縮率が小さいことを見出した。

【0025】また、上記カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂においては、反応に直接関与するモノマーの官能基数も、ラジカル重合反応により硬化される

エポキシアクリレート系紫外線硬化型樹脂やウレタンアクリレート系樹脂と比較して少なく、このことから網目構造を取りにくく、収縮率が小さいことを見出した。

【0026】すなわち、本発明の光記録媒体は、厚さ0. 3~1. 2 (mm) の基板の一主面上に少なくとも反射膜が形成され、その上に厚さ3~177 (μm) の光透過層が形成されてなり、上記光透過層の少なくとも一部が、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなることを特徴とするものである。

10 【0027】なお、上記本発明の光記録媒体においては、上記基板の少なくとも反射膜が形成される一主面が凹凸部を有することが好ましい。

【0028】さらに、上記本発明の光記録媒体においては、上記基板の反射膜と光透過層の間に少なくとも記録膜を有することが好ましく、上記記録膜が相変化型記録膜、光磁気記録膜、有機色素型記録膜のうちのいずれかであることが好ましい。

【0029】さらにまた、上記本発明の光記録媒体においては、上記光透過層を形成し、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂がエポキシ樹脂を含有することが好ましく、上記エポキシ樹脂は環状モノマーを含むことから、重合に伴う容積収縮が更に抑えられ、エポキシ樹脂の分子の骨格からより高い硬度が確保される。

【0030】また、上記本発明の光記録媒体においては、上記光透過層を形成し、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂の硬化後の波長400~800 (nm) における分光透過率が80 (%) 以上であることが好ましい。

【0031】なお、上記本発明の光記録媒体においては、上記光透過層が、ラジカル重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる厚さ1~100 (μm) の第1の層が反射膜側に配され、その上にカチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる厚さ2~176 (μm) の第2の層が積層して配される合計の厚さが3~177 (μm) の積層膜とされていても良い。

【0032】そして、上記のような本発明の光記録媒体を製造する方法としては、厚さ0. 3~1. 2 (mm) の基板の一主面上に少なくとも反射膜を形成し、その上に厚さ3~177 (μm) の光透過層を形成する際、上記光透過層の少なくとも一部を、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂を配し、これに光を照射して光硬化して形成することを特徴とする光記録媒体の製造方法が挙げられる。

【0033】なお、このような光記録媒体の製造方法においては、上記光硬化型樹脂に光を照射して光硬化させた後、20~100 (°C) の雰囲気中に保存することが好ましい。

【0034】さらに、このような光記録媒体の製造方法においては、上記光硬化型樹脂に光を照射する光硬化を、相対湿度60 (%) RH) 以下の雰囲気中で行うこと

が好ましい。

【0035】さらにまた、このような光記録媒体の製造方法においては、上記光硬化型樹脂に光を照射して光硬化させた後、波長300 (nm) 以下の遠紫外線を照射することが好ましい。

【0036】本発明の光記録媒体は、基板の一主面上に少なくとも反射膜が形成され、その上に厚さ3~177 (μm) の光透過層が形成されてなるものであり、上記光透過層の少なくとも一部が、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる。上記カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂においては、末端部のみが反応に寄与し、主要樹脂が直線状に反応していくため、3次元網目構造的に反応が促進しないこと、反応に直接関与するモノマーの官能基数も少なく、網目構造を取りにくいことから、収縮率が小さい。このため、本発明の光記録媒体は光透過層の収縮が抑えられ、光記録媒体全体のスキューが小さく抑えられる。

【0037】そして、上記本発明の光記録媒体において、上記光透過層を形成し、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂をエポキシ樹脂を含有するものとすれば、上記エポキシ樹脂は環状モノマーを含むことから、重合に伴う容積収縮が更に抑えられ、エポキシ樹脂の分子の骨格からより高い硬度が確保され、光透過層表面に光学ピックアップ等が衝突した場合の傷の発生が抑えられる。

【0038】さらに、上記本発明の光記録媒体を製造するにあたって、光透過層の少なくとも一部を、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂を配し、これに光を照射して光硬化して形成する際に、光硬化させた後、20~100 (°C) の雰囲気中に保存するようにすれば、光硬化型樹脂の硬化速度が速くなる。

【0039】また、上記光硬化型樹脂に光を照射する光硬化を、相対湿度60 (%RH) 以下の雰囲気中で行うようにすれば、光硬化型樹脂の硬化速度が速くなる。

【0040】さらにまた、上記光硬化型樹脂に光を照射して光硬化させた後、波長300 (nm) 以下の遠紫外線を照射するようにすれば、光硬化型樹脂表面の反応が促進されて、光硬化型樹脂の硬化速度が速くなる。これと同時に光硬化型樹脂表面の動摩擦係数が低下し、光透過層表面に光学ピックアップ等が衝突した場合の傷の発生が抑えられる。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら説明する。

【0042】本発明に係る光記録媒体は、例えば図1に示すように、一主面1aに凹部2が形成され、結果として凹凸部を有する基板1の上記一主面1a上に反射膜3、記録膜4が順次積層形成され、さらにこれらの上に光透過層5が形成されてなるものである。

【0043】上記基板1は、厚さ0.3~1.2 (m

m) の例えばポリカーボネートよりなる基板であり、必要に応じて一主面1aに凹凸部が形成される。また、上記反射膜3は、一主面1aの凹凸部に沿って形成される。さらに、記録膜4は相変化型記録膜、光磁気記録膜、有機色素型記録膜のうちのいずれかであることが好ましく、やはり一主面1aの凹凸部に沿って形成され、上記反射膜3としてはこの記録膜4の特性に合わせたものを形成すれば良い。なお、上記反射膜3と記録膜4はそれぞれ必要に応じて形成され、記録膜4が形成されない場合には再生専用の光記録媒体となり、記録膜4が形成される場合には記録再生用の光記録媒体となる。

【0044】そして、上記光透過層5は、厚さ3~177 (μm) の膜として形成されており、その表面となる一主面5aは上記凹凸部を覆う平坦面となされている。さらに、上記光透過層5は、少なくとも一部が、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなるものである。

【0045】なお、上記光透過層5を形成し、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂としてはエポキシ樹脂を含有するものが好ましい。さらに、上記光透過層5を形成し、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂の硬化後の波長400~800 (nm) における分光透過率が80 (%) 以上であることが好ましい。

【0046】そして、この光記録媒体に対して情報の再生或いは記録再生を行う場合には、図1中に示すように、光透過層5側からレンズ6により図中矢印L₁で示すような光を照射し、所定の方法で情報の再生或いは記録再生を行う。

【0047】上記本発明の光記録媒体においては、光透過層5の少なくとも一部が、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる。上記カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂においては、末端部のみが反応に寄与し、主要樹脂が直線状に反応していくため、3次元網目構造的に反応が促進しないこと、反応に直接関与するモノマーの官能基数も少なく、網目構造を取りにくいことから、収縮率が小さい。このため、本発明の光記録媒体は光透過層の収縮が抑えられ、光記録媒体全体のスキューが小さく抑えられ、良好な信頼性が確保される。

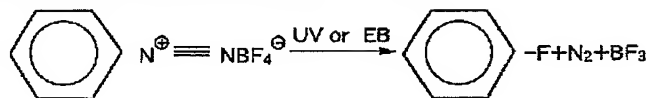
【0048】そして、上記本発明の光記録媒体において、上記光透過層5を形成し、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂をエポキシ樹脂を含有するものとすれば、上記エポキシ樹脂は環状モノマーを含むことから、重合に伴う容積収縮が更に抑えられ、エポキシ樹脂の分子の骨格からより高い硬度が確保され、光透過層表面に光学ピックアップ等が衝突した場合の傷の発生が抑えられ、より良好な信頼性が確保される。

【0049】上記のような光記録媒体を製造するには、先ず、図1中に示したような基板1を用意し、この上に必要に応じて反射膜3及び記録膜4を形成する。

9

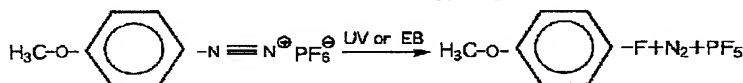
【0050】続いて、その上に光透過層5を形成するが、その少なくとも一部を、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂を配し、これに光を照射して光硬化して形成する。

【0051】上記のようなカチオン重合反応により硬化*



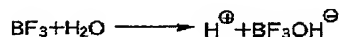
【0053】

※10※ 【化2】

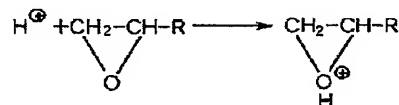


【0054】

【化3】

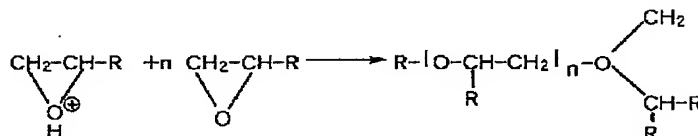


★



【0055】

【化4】



【0056】

★ 【化5】

【0057】すなわち、化1及び化2に示すように、光開始剤が光（紫外線）の照射により光分解し、ルイス酸が発生する。ルイス酸は化3（ただし、化3中においてはBF₃の例のみを示す。）に示すように、水と反応してH⁺を生成する。次に、化4に示されるように上記H⁺とエポキシ基を有する化合物を反応させ、この反応物を用い、化5に示されるようにエポキシ樹脂のようなエポキシ基を含むオリゴマーのカチオン重合反応が開始される。この種のカチオン重合開始剤として典型的なものにアリルジアゾニウム塩が挙げられる。

【0058】ところで、このようなカチオン重合反応は、水等の極性溶媒が雰囲気中に存在すると、反応が停止してしまう。そこで、上記光硬化を、相対湿度60（%RH）以下の雰囲気中で行うことが好ましい。具体的な手法としては、雰囲気中に乾燥窒素や乾燥空気を導入する、雰囲気中にシリカゲル等の乾燥剤を配置する等の手法が挙げられる。このように、相対湿度を抑えることで、カチオン重合反応が促進され、硬化反応が速くなり、生産性が向上する。

【0059】上記のようなエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの縮合生成物が一般的に挙げられる。このビスフェノールA系エポキシ樹脂の特徴としては、他の物質への接着性が非常に優れており、特に金属用、ガラス用の接着剤として広く使用されている。また、この樹脂においては、硬化の際に水やその他の揮発物を副生することがなく、体積収縮が少な

く、好ましい。

【0060】このようにエポキシ樹脂を含む場合、当該エポキシ樹脂は硬化剤と反応して初めて優れた機械的強度や耐薬品性を確保することができる。このような硬化剤との反応においても、カチオン重合反応を用いた場合、ラジカル重合反応を用いた場合と異なり、酸素の重合阻害効果が無い。

【0061】このような硬化剤としては、大きく分けて2種類が挙げられ、アミン系硬化剤と有機酸無水物系硬化剤が挙げられる。前者は、常温、中温硬化剤として好適であり、後者は高温硬化剤として好適である。アミン系硬化剤には例えばエポキシ樹脂、アクリロニトリルや酸化エチレン等を付加させて末端にアミノ基をもつ付加化合物を用いることが多い。また、脂肪族ポリアミンやBF₃とモノエチルアミン等の付加物も使用される。

【0062】そして、このようにして上記光硬化型樹脂に光を照射して光硬化させた後、20～100（℃）の雰囲気中に保存すれば、光硬化型樹脂の硬化速度が速くなり、生産性が向上する。

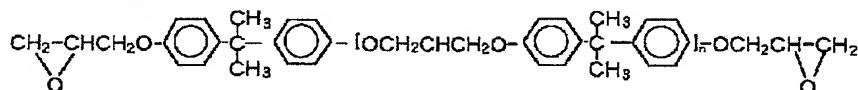
【0063】また、このようにして上記光硬化型樹脂に光を照射して光硬化させた後、波長300（nm）以下の遠紫外線を照射すれば、光硬化型樹脂表面の反応が促進されて、光硬化型樹脂の硬化速度が速くなり、生産性が向上する。これと同時に光硬化型樹脂表面の動摩擦係数が低下し、光透過層表面に光学ピックアップ等が衝突した場合の傷の発生が抑えられ、信頼性が更に高まる。

30

40

50

【0064】カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂としては、上述のビスフェノールA系エポキシ樹脂の他に、化6に示すような構造を有するビスフェノール*



【0066】上記ビスフェノールA系エポキシ樹脂は、常温下においても粘度が高く、光透過層を形成しようとする場合には、通常のスピンコート装置での塗布が難しく、特殊な塗布装置が必要となってしまう。

【0067】このビスフェノールA系エポキシ樹脂に各種反応性希釈液を混入して使用することも考えられるが、このようにすると、粘度は抑えられるものの、光透過層自体の特性も劣化してしまい、好ましくない。

【0068】上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂はこれらの不都合を解消したものであり、残留塩素が少なく、品質が安定している。また、当然のことながら、反応による収縮が小さく、揮発分を発生しない。さらに、25(°C)における粘度が3000~4000(mPa・s)であり、低粘度であるため、光透過層形成時の作業性も良好である。さらには、非晶質であり、保存性も良い。

【0069】また、ビスフェノール系樹脂の希釈剤として、環状脂肪族系樹脂が好ましく例示される。この環状脂肪族系樹脂は粘度が低く、エポキシ当量が小さく、取り扱いが容易である。また、分子中に芳香環を含まないので変色しにくい。すなわち、400~800(nm)の波長領域において高い透過率を実現することが可能である。

【0070】このように環状脂肪族系樹脂を含み、カチオン重合反応により硬化されるビスフェノール系樹脂としては、スリーボンド社製の31X028(商品名)が例示される。この樹脂を100(μm)の厚さで塗布した塗膜の透過率を図2に示す。

【0071】図2を見て明らかなように、波長400(nm)以上の光に対して90(%)以上の透過率を示し、情報の再生或いは記録再生に波長400(nm)付近の光である青色半導体レーザ光が十分使用可能であることがわかる。すなわち、上記環状脂肪族系樹脂はビスフェノール系樹脂の希釈剤として好適であることが確認された。

【0072】なお、上記スリーボンド社製の31X028(商品名)は、硬化剤との反応性において、アミンとの反応性は良好ではないものの、酸無水物とは良好に反応する。また、この樹脂は低分子量でかつ環状構造を有※

*ルAD型エポキシ樹脂も挙げられる。

【0065】

【化6】

※するため、これを硬化すれば、架橋密度の高い硬質の硬化物が得られ、高温特性に優れている。

【0073】すなわち、このような環状脂肪族系樹脂を含み、カチオン重合反応により硬化されるビスフェノール樹脂により光透過層を形成するようにしても、十分実用可能である。

【0074】なお、上述の例においては、光透過層の少なくとも一部が、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる光記録媒体及びその製造方法について示したが、本発明を適用した光記録媒体及びその製造方法としては、光透過層が、反射膜側にラジカル重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる厚さ1~100(μm)の第1の層が配され、その上にカチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる厚さ2~176(μm)の第2の層が積層して配される合計の厚さが3~177(μm)の積層膜とされている光記録媒体及びその製造方法も挙げられる。

【0075】

【実施例】次に、本発明の効果を確認するべく、以下に示すような実験を行った。

【0076】実験例1

本実験例においては、基板上にカチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる光透過層を形成した場合のスキューに対する影響を調査した。

【0077】すなわち、厚さ1.2(mm)でデジタルオーディオディスクと同等の直径を有する円盤状のポリカーボネートよりなる基板上に、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂を厚さ50(μm)で均一に塗布し、光硬化して光透過層として光ディスクを形成し、光ディスク全体のスキューの変化を調査した。

【0078】上記光硬化型樹脂としては、スリーボンド社製の3102(商品名)を使用した。そして、光ディスクのスキューは、ディスク半径35(mm)と50(mm)の位置において、光透過層形成直後、温度60(°C)、相対湿度90(%RH)の環境下で96時間放置した後測定した。また、比較のために、基板自体のスキューも測定することとした。結果を表1に示す。

【0079】

【表1】

	基板のスキュー	光透過層形成直後のスキュー	放置後のスキュー
ディスク半径35(mm)	0.14°	0.14°	0.20°
ディスク半径50(mm)	0.12°	0.18°	0.21°

【0080】表1の結果を見てわかるように、基板上に光透過層を形成することにより、スキューは、ディスク半径35 (mm) の位置で+0.00°、ディスク半径50 (mm) の位置で+0.06°の増加を示している。また、所定の環境下での放置後のスキューを見ると、ディスク半径35 (mm) の位置で+0.06°、ディスク半径50 (mm) の位置で+0.03°の増加を示している。

【0081】すなわち、上記のような材料により光透過層を形成すれば、光硬化時の収縮が抑えられ、光記録媒体全体のスキューが小さく抑えられ、良好な信頼性が確保されることが確認された。さらには、上記のような材料により光透過層を形成すれば、光透過層に経時変化も起こりにくく、良好な信頼性が確保されることが確認された。

【0082】また、これらのことから、上記のような材料を使用して光透過層を形成するようにすれば、基板のスキューが0°程度であれば、光透過層を形成しても光記録媒体全体のスキューは+0.2°以内に抑えられ、且つ経時変化を考慮してもスキューは+0.2°以内に抑えられ、十分実用に耐え得る特性が確保されることが確認された。

【0083】すなわち、本発明を適用すれば、光透過層の収縮が抑えられ、光記録媒体全体のスキューが小さく抑えられ、良好な信頼性が確保されることが確認された。

【0084】実験例2

本実験例においては、基板上にラジカル重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる第1の層とカチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる第2の層*30

	基板のスキュー	光透過層形成直後のスキュー	放置後のスキュー
ディスク半径35(mm)	0.12°	0.12°	0.06°
ディスク半径50(mm)	0.10°	0.14°	0.05°

【0089】表2の結果を見てわかるように、基板上に光透過層を形成することにより、スキューは、ディスク半径35 (mm) の位置で+0.00°、ディスク半径50 (mm) の位置で+0.04°の増加を示している。また、所定の環境下での放置後のスキューを見ると、ディスク半径35 (mm) の位置で-0.06°、ディスク半径50 (mm) の位置で-0.09°の減少を示している。

【0090】このような放置後のスキューの変化は、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂に収縮等の変化が発生したのではなく、ラジカル重合反応により硬化される光硬化型樹脂に伸張が発生したためである。ここで使用しているラジカル重合反応により硬化する光硬化型樹脂であるソニーケミカル社製のSK-3100 (商品名) は、ウレタンアクリレート系樹脂である。このウレタンアクリレート系樹脂はガラス転移点温度が低

*よりなる積層膜である光透過層を形成した場合のスキューに対する影響を調査した。

【0085】すなわち、厚さ1.2 (mm) でデジタルオーディオディスクと同等の直径を有する円盤状のポリカーボネートよりなる基板上に、ラジカル重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる厚さ4 (μm) の第1の層が配され、その上にカチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる厚さ36 (μm) の第2の層が積層して配される合計の厚さが40 (μm) の積層膜である光透過層を形成して光ディスクとし、光ディスク全体のスキューを調査した。上記第1の層及び第2の層はそれぞれの光硬化型樹脂を塗布した後、光硬化して形成すれば良い。

【0086】上記第1の層を形成する光硬化型樹脂としては、ソニーケミカル社製のSK-3100 (商品名) を使用し、第2の層を形成する光硬化型樹脂としては、スリーボンド社製の3102 (商品名) を使用した。カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂の中には、金属または記録膜を腐食させやすい材料もある。このように、ラジカル重合反応により硬化される光硬化型樹脂との2層構造とすれば、上記のような現象を防止することが可能である。

【0087】そして、光ディスクのスキューは、ディスク半径35 (mm) と50 (mm) の位置において、光透過層形成直後、温度60 (°C)、相対湿度90 (%RH) の環境下で96時間放置した後に測定した。また、比較のために、基板自体のスキューも測定することとした。結果を表2に示す。

【0088】

【表2】

く、上記放置条件のような高温多湿の環境下では伸張してしまう傾向にあるため、上記のような伸張が発生する。そこで、確認のために、上記の基板と同様の基板上に、このソニーケミカル社製のSK-3100 (商品名) よりなる厚さ4 (μm) の光透過層を形成し、同様にスキューを調査したところ、同様の結果が得られた。

【0091】すなわち、上記のように光透過層を積層膜としても、光硬化時の収縮が抑えられ、光記録媒体全体のスキューが小さく抑えられ、良好な信頼性が確保されることが確認された。さらには、上記のように光透過層を積層膜としても、光透過層に経時変化が起こりにくく、良好な信頼性が確保されることが確認された。

【0092】また、これらのことから、上記のように光透過層を積層膜として形成するようにした場合、基板のスキューが0°程度であれば、光透過層を形成しても光記録媒体全体のスキューは+0.4°以内に抑えられ、

十分実用に耐え得る特性が確保されることが確認された。

【0093】従って、本発明を適用すれば、光透過層の収縮が抑えられ、光記録媒体全体のスキューが小さく抑えられ、良好な信頼性が確保されることが確認された。

【0094】実験例3

本実験例においては、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂を光硬化した後の処理条件が光硬化型樹脂の表面の硬度に及ぼす影響について調査した。

【0095】すなわち、実験例1で使用した基板の上にカチオン重合反応により硬化されるエポキシ系樹脂であるスリーボンド社製の31X-028（商品名）を塗布し、これを光硬化させた後、20（℃）の雰囲気中に放置したサンプル1、同じく光硬化後、80（℃）の雰囲気中に放置したサンプル2、同じく光硬化後、遠紫外線を1（J/cm²）の強さで照射したサンプル3を作成し、これらサンプル1～3において、所定の処理を行った時間と光硬化型樹脂表面の鉛筆硬度の関係を調査した。

【0096】結果を図3に示す。図3中横軸は所定の処理を行った時間を示し、縦軸は鉛筆硬度を示し、図3中○はサンプル1の結果を示し、図3中◎はサンプル2の結果を示し、図3中□はサンプル3の結果を示す。

【0097】サンプル1～3の何れにおいても所定の処理をさらに続けられ、最終的な鉛筆硬度はFとなる。しかしながら、図3中のサンプル1及びサンプル2の結果を見て明らかなように、光硬化後の放置温度条件が比較的高温であるサンプル2の方がサンプル1よりも硬化が速く進んでいる。

【0098】これは、下記式1に示すアレニウスの速度と温度との関係で表される。

【0099】

$$k = A \exp(-E/RT) \cdots (式1)$$

（k：速度定数、A：頻度因子、E：活性化自由エネルギー、R：気体定数、T：絶対温度）

この式から温度を高くして保存すれば、硬化速度が速くなり、その温度が高ければ高いほど、硬化速度が速くなることがわかる。すなわち、このように光硬化後に加熱すると、製造タクトタイムが短縮されて、生産性の向上につながる。しかしながら、この温度は光硬化型樹脂のガラス転移点温度を越えてはならず、基板の熱変形温度も越えてはならない。基板形成材料としては、デジタルオーディオディスクやDVDの基板を形成しているポリカーボネート等が挙げられるが、このポリカーボネートの熱変形温度は100（℃）程度であり、この温度以下で放置する場合には特に不都合は生じないと思われる。

【0100】すなわち、本発明を適用し、光透過層を形成する光硬化型樹脂に光を照射して光硬化させた後、20～100（℃）の雰囲気中に保存すれば、光硬化型樹脂の硬化速度が速くなり、光記録媒体の生産性が向上す

ることが確認された。

【0101】また、図3を見て明らかなように、サンプル3においては、80（℃）の温度下で放置したサンプル2よりも硬化速度が速く、45分後には完全に硬化している。これは、以下のような理由によると思われる。遠紫外線の光源としては、低圧水銀ランプが一般的に使用されるが、このランプの波長は254（nm）と185（nm）であり、その輝線エネルギーはそれぞれ471（kJ/mol）と647（kJ/mol）である。一方、エポキシ系樹脂の連鎖反応に関わる官能基であるエポキシ基のC-O結合の化学結合エネルギーは353（kJ/mol）である。すなわち、これらの結合を切断するのに遠紫外線は非常に有効であり、切断されたエポキシ基は、次々に反応して硬化していき、硬化速度が非常に速くなる。

【0102】従って、本発明を適用し、光透過層を形成する光硬化型樹脂に光を照射して光硬化させた後、波長300（nm）以下の遠紫外線を照射すれば、光硬化型樹脂表面の反応が促進されて、光硬化型樹脂の硬化速度が速くなり、光記録媒体の生産性が向上することが確認された。

【0103】

【発明の効果】上述のように、本発明の光記録媒体は、基板の一主面上に少なくとも反射膜が形成され、その上に厚さ3～177（μm）の光透過層が形成されてなるものであり、上記光透過層の少なくとも一部が、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂よりなる。このため、本発明の光記録媒体においては光透過層の収縮が抑えられ、光記録媒体全体のスキューが小さく抑えられ、良好な信頼性が確保される。

【0104】そして、上記本発明の光記録媒体において、上記光透過層を形成し、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂をエポキシ樹脂を含有するものとすれば、重合に伴う容積収縮が更に抑えられ、エポキシ樹脂の分子の骨格からより高い硬度が確保され、光透過層表面に光学ピックアップ等が衝突した場合の傷の発生が抑えられ、より良好な信頼性が確保される。

【0105】さらに、上記本発明の光記録媒体を製造するにあたって、光透過層の少なくとも一部を、カチオン重合反応により硬化される光硬化型樹脂を配し、これに光を照射して光硬化して形成する際に、光硬化させた後、20～100（℃）の雰囲気中に保存するようにすれば、光硬化型樹脂の硬化速度が速くなり、生産性が向上する。

【0106】また、上記光硬化型樹脂に光を照射する光硬化を、相対湿度60（%RH）以下の雰囲気中で行うようにすれば、光硬化型樹脂の硬化速度が速くなり、生産性が向上する。

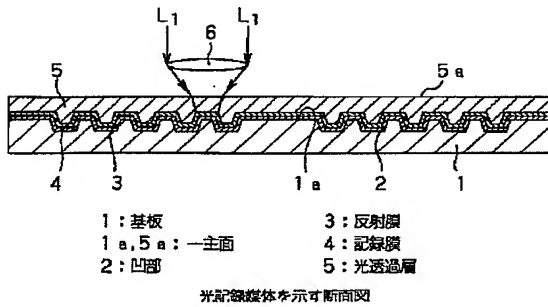
【0107】さらにまた、上記光硬化型樹脂に光を照射して光硬化させた後、波長300（nm）以下の遠紫外

線を照射するようにすれば、光硬化型樹脂表面の反応が促進されて、光硬化型樹脂の硬化速度が速くなり、生産性が向上する。これと同時に光硬化型樹脂の表面の動摩擦係数が低下し、光透過層表面に光学ピックアップ等が衝突した場合の傷の発生が抑えられ、更なる信頼性が得られる。

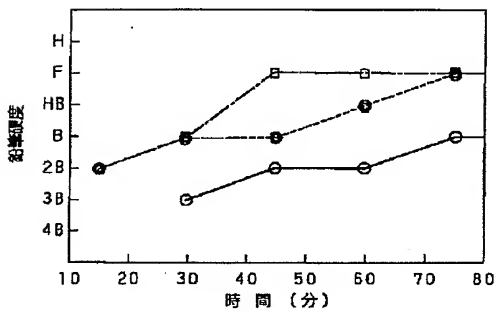
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る光記録媒体を示す要部概略断面図*

【図 1】



【図 3】



*である。

【図 2】波長と透過率の関係を示す特性図である。

【図 3】時間に対する鉛筆硬度の変化を示す特性図である。

【符号の説明】

1 基板、1a、5a 一主面、2 凹部、3 反射膜、4 記録膜、5 光透過層

【図 2】

